

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063117 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C04B 35/26**, 35/38, H01F 1/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016999

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-5059 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP
特願2003-299707 2003 年 8 月 25 日 (25.08.2003) JP
特願2003-304475 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高川 建弥 (TAK-
AGAWA, Kenya) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日

本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
福地 英一郎 (FUKUCHI, Eiichiro) [JP/JP]; 〒103-8272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株
式会社内 Tokyo (JP). 村瀬 琢 (MURASE, Taku) [JP/JP];
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
TDK株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒101-0032 東京都千
代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国
際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FERRITE MATERIAL AND FERRITE MATERIAL

(54) 発明の名称: フェライト材料の製造方法及びフェライト材料

A

No.	SSA (m ² /g)	10%Ps (μm)	50%Ps (μm)	90%Ps (μm)	Bs (mT)	密度 (g/cm ³)	Pcv (kW/m ³)	μi
18	2.44	0.73	1.82	23.62	498	4.92	1020	826
19	2.53	0.73	1.72	10.80	503	4.93	1077	833
20	2.66	0.72	1.52	6.02	509	4.95	1078	838
21	2.75	0.72	1.23	3.41	518	4.99	1008	848
22	3.01	0.64	1.04	2.04	523	5.02	1054	738
23	3.55	0.59	0.91	1.38	522	5.02	1054	725
24	4.15	0.59	0.85	1.19	522	5.01	990	799
25	5.27	0.52	0.72	0.95	520	5.01	1484	676

A...DENSITY

(57) Abstract: A method for producing a ferrite material which mainly contains 62-68 mol% of Fe₂O₃, 12-20 mol% of ZnO and the balance substantially composed of MnO is disclosed. The method comprises a forming step wherein a green body is formed using a powder containing the major components and having a specific surface area of 2.5-5.0 m²/g and a 90% particle size of 10 μm or less, and a firing step wherein the green body obtained in the forming step is fired. With this method, the saturation flux density of Mn-Zn ferrite can be improved.

(57) 要約: Fe₂O₃: 62~68mol%, ZnO: 12~20mol%, 残部実質的にMnOを主成分とするフェライト材料の製造方法であって、比表面積が2.5~5.0m²/gの範囲にあり、かつ90%径が10μm以下である主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、成形工程で得られた成形体を焼成する焼成工程と、を備えるようにした。これにより、Mn-Zn系フェライトの飽和磁束密度を向上させることができる。

WO 2004/063117 A1

WO 2004/063117 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フェライト材料の製造方法及びフェライト材料

5 技術分野

本発明はMn-Zn系フェライト及びその製造方法に関する。特に、Mn-Zn系フェライトの低損失化を図りつつ、100℃近傍の温度域における飽和磁束密度を向上させるための技術に関する。

10 背景技術

近年、電子機器の小型化、高出力化が進んでいる。それに伴い各種部品の高集積化、高速処理化が進み、電力を供給する電源ラインの大電流化が要求されている。

また、高温下においても所定の性能を保つ電源ラインが要求されている。これは、電源ラインが、部品（例えばCPU）などからの発熱にさらされる場合があるためである。また、電源ラインは、自動車用電子回路のように使用環境温度の高い条件においても、所定の性能を保つ必要がある。

したがって、電源ラインに用いられるトランスやリアクタにも、高温下において大電流で利用できるものが求められる。

20 これらトランスやリアクタに使用される材料としては、軟磁性金属材料とフェライト材料がある。フェライト材料はMn-Zn系フェライトとNi系フェライトに分類される。

軟磁性金属材料はフェライト材料に比べて飽和磁束密度が高いため、より大きな電流を流しても磁気飽和を起さない。しかしながら、軟磁性金属材料は、25 一般的に損失が高い、値段が高い、比重が高い、防錆性に劣るといった問題がある。

一方、フェライト材料はコストパフォーマンスに優れ、数十kHzから数百kHzの周波数帯域において損失が低いという利点がある。また、Mn-Zn

系フェライトは、Ni系フェライトよりも飽和磁束密度が高い。このため、大電流用のトランス及びチョークコイル（以下、両者を総称して、「トランス等」ということがある）には、Mn-Zn系フェライトが一般的に使用されている。しかしながら、近年、より高温域、具体的には100℃近傍で使用される場合にも、高い飽和磁束密度を示すフェライト材料が求められている。上述のよう
5 くに、Mn-Zn系フェライトはNi系フェライトよりも高い飽和磁束密度を示すものの、100℃近傍の高温域（以下、単に高温域という）では飽和磁束密度が不十分であった。

そこで、高温域におけるフェライト材料の飽和磁束密度を向上させるための検討が種々行われている。その中で例えば、特許文献1（特開2000-159523号公報）は、酸化鉄を60～75mol%と多く含み、酸化亜鉛の含有量が0～20mol%（但し、0を含まず）及び残部が酸化マンガンからなる組成を採用することにより、100℃において450mT（測定磁界：1000A/m）以上の飽和磁束密度が得られることを開示している。特許文献1
15 は、100℃において450mT（測定磁界：1000A/m）以上の飽和磁束密度を得るために、組成以外に仮焼き及び焼成の条件を特定する必要があることを述べている。

特許文献1に開示された技術は、Mn-Zn系フェライトに要求される飽和磁束密度の向上という技術課題に対して有効であるが、さらなる飽和磁束密度の向上が求められている。ここで、コストパフォーマンスに優れるというフェ
20 ライトの特徴を維持できる手法によって飽和磁束密度を向上できることが望ましいことは言うまでもない。

また、フェライト材料には飽和磁束密度が高いことのみならず、低損失という特性も求められている。このため、Mn-Zn系フェライトの低損失化についても種々の提案がなされている。例えば、特許文献2（特公昭63-59241公報）ではMnO、ZnOにNiO、Li₂O、MgOのうち少なくとも1種を加えることにより、150℃以上での低損失化を図っている。
25

しかしながら、特許文献2に開示されたフェライト磁心は、150℃以上の

温度域での低損失化を図っているが、飽和磁束密度に関する考慮はなされていない。また、ボトム温度が 150°C 以上であるため一般的なトランス等が使用される温度帯域($60\sim130^{\circ}\text{C}$)では、損失、初透磁率の劣化を招く。

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、簡易な手法によりMn-Zn系フェライトの飽和磁束密度を向上させることのできるフェライト材料の製造方法等を提供することを目的とする。また、一般的なトランス等が使用される温度帯域における飽和磁束密度が高く、かつ損失が低いフェライト材料の提供を課題とする。

10 発明の開示

本発明者等は上記課題を解決するべく検討を行なったところ、比表面積、さらには90%径が特定の範囲にある粉末を成形、焼成することにより得たフェライト材料の飽和磁束密度が向上することを知見した。すなわち、本発明は Fe_2O_3 : 62~68mol%、 ZnO : 12~20mol%、残部実質的にMnOを主成分とするフェライト材料の製造方法であって、比表面積が $2.5\sim5.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつ90%径が $10\mu\text{m}$ 以下である主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、成形工程で得られた成形体を焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とするフェライト材料の製造方法である。

本発明のフェライト材料の製造方法は、50%粒径が $0.8\sim1.8\mu\text{m}$ 、10%粒径が $0.55\sim0.73\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。

さらに本発明のフェライト材料の製造方法は、比表面積を $2.7\sim5.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲とし、かつ90%径を $5\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

以上のアプローチは、粉体特性を制御することでMn-Zn系フェライトの電磁気特性を向上させるものである。本発明では、焼成工程における昇温条件及び／又は降温条件を制御することでMn-Znフェライトの電磁気特性を向上させるというアプローチも提案する。

すなわち、焼成工程における昇温条件を制御するアプローチとして、本発明は、 Fe_2O_3 : 62~68mol%、 ZnO : 12~20mol%、残部実質

的にMnOを主成分とするフェライト材料の製造方法であって、主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、成形工程で得られた成形体を焼成する焼成工程と、を有し、焼成工程は、4.0%以下の酸素分圧の帯域を有し所定温度まで昇温する昇温過程、所定温度で保持する保持過程及び保持過程の後の降温過程とを含むフェライト材料の製造方法を提供する。

本発明において、昇温過程における900℃以上の温度領域の平均昇温速度を200℃/hr以下とすることが望ましい。

また本発明において、昇温過程における900℃以上の温度領域に所定温度を維持する安定帯域を設けることが望ましい。

さらにまた、焼成工程における降温条件を制御するアプローチとして、本発明は、Fe₂O₃:62~68mol%、ZnO:12~20mol%、残部実質的にMnOを主成分とするフェライト材料の製造方法であって、主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、成形工程で得られた成形体を焼成する焼成工程と、を有し、焼成工程は、所定温度域で保持する保持過程及び保持過程の後に窒素雰囲気下で行われる降温過程とを含み、降温過程に冷却速度が100℃/hr以下の除冷帯域を設けることを特徴とするフェライト材料の製造方法を提供する。

本発明において、この除冷帯域は1000~900℃の範囲を含むことが望ましい。

また、本発明のフェライト材料の製造方法は、上記主成分以外にNiO:5mol%以下(但し、0%を含まず)及び/又はLiO_{0.5}:4mol%未満(但し、0を含まず)を含むことができる。

以上詳述した本発明のフェライト材料の製造方法によれば、100℃における飽和磁束密度が470mT以上(測定磁界:1194A/m)、かつコア損失が1400kW/m³以下(測定条件:100kHz、200mT)であるフェライト材料を得ることができる。なお、本発明の規定において、単にコア損失という場合、コア損失の最小値を言う。

また本発明のフェライト材料の製造方法によれば、室温における体積抵抗率

が $0.13 \Omega \cdot m$ 以上であるフェライト材料を得ることができる。

さらに本発明において、焼成工程において、焼成雰囲気が生じる気流の成形体への直接の衝突を遮る遮蔽体を配置することが望ましい。

より具体的には、複数の成形体が積層された状態で焼成が行なわれる場合には、成形体の周囲を取り囲むように遮蔽体を配置することが望ましい。

この遮蔽体は、得たいフェライト材料と実質的に同一の組成を有する焼成体から構成することができる。なお、遮蔽体を設置する焼成工程は、本発明で規定する組成以外のフェライト材料に適用することもできる。

ところで、近年、 $Mn-Zn$ 系フェライトの高飽和磁束密度化及び低損失化に加えて、上記高温域での使用に伴うコア損失の劣化が少ないこと、つまり信頼性が要求されている。コア損失の信頼性を確保する一手法が、特許文献3（特開2002-255559号公報）に開示されている。特許文献3では、 Fe_2O_3 : 55.0 ~ 59.0 mol %、 ZnO : 0 ~ 15.0 mol %、 NiO : 2.0 ~ 10.0 mol %、残部実質的に MnO を主成分とする $Mn-Ni-Zn$ 系フェライトにおいて、焼成雰囲気を低酸素分圧とする。さらに、所定温度における保持後の降温過程において、所定温度以下では窒素雰囲気に切り替えるとともにその冷却速度をそれ以前よりも大きくすることを提案している。

しかしながら、特許文献3の提案は、コア損失の信頼性確保については有効であるが、酸化鉄の含有量が55.0 ~ 59.0 mol %と低い材料を対象としているために、高温域における飽和磁束密度が不十分である。

かかる目的のもと、本発明者は酸化鉄量が60 mol %を超える Fe リッチな $Mn-Zn$ 系フェライトについて前記課題を解決するための検討を行ったところ、以下のような知見を得た。

(i) 高い飽和磁束密度を得るには Fe リッチな $Mn-Zn$ 系フェライトは有利であるが、その一方で陽イオン欠陥が生成しやすいことに起因してコア損失の信頼性劣化が見過ごせなくなる。

(ii) 陽イオン欠陥生成を抑制するためには、焼成時の雰囲気を低酸素分圧（例えば、酸素分圧1%未満）に制御すればよい。低酸素分圧による焼成は陽イオ

ン欠陥生成の抑制、換言すればコア損失の信頼性確保に有効であるが、コア損失自体が劣化してしまう。

以上の背景のもと、本発明者は、低酸素分圧で焼成されたF e リッチなM n - Z n 系フェライトについて、コア損失及び渦電流損失と体積抵抗率の関係を
5 検討した。その結果、コア損失及び渦電流損失が高い値を示すF e リッチなM n - Z n 系フェライトは、体積抵抗率が低い値を示すことを確認した。この体積抵抗率は、M n - Z n 系フェライトに副成分として含有されるC a O等の存在形態によって左右されると解される。つまり、C a O等の副成分がM n - Z n 系フェライトの結晶粒界に適切量偏析していると所定の体積抵抗率を得ること
10 ができるのである。

本発明者等は、低酸素分圧で焼成されたF e リッチなM n - Z n 系フェライトは、C a O等の副成分が結晶粒内に多く存在するために体積抵抗率が低いものと推測し、結晶粒内に存在するC a O等の副成分を結晶粒界に適切量偏析させる手法を企てた。

15 ここで、C a O等の副成分は焼成工程の高温域では結晶粒内に存在するが、結晶粒内に存在する形態は不安定なために所定温度保持後の降温過程で結晶粒界に偏析する。ところが、低酸素分圧の雰囲気だとC a O等の副成分が結晶粒内に留まりやすいために、結晶粒界への偏析が抑制され体積抵抗率が低くなるものと解される。そこで、C a O等の副成分を結晶粒界へ適切量偏析させるべく、C a O等の副成分を従来よりも多く含有させ、あるいは焼成工程の降温過程の冷却速度を遅くした。そうして得られたF e リッチなM n - Z n 系フェ
20 イトは体積抵抗率の向上が確認された。

すなわち、本発明は飽和磁束密度が高く、かつコア損失の指標となる体積抵抗率が高い新規なフェライト材料を提供を提供する。このフェライト材料はF
25 e₂O₃ : 62 ~ 68 m o l %、Z n O : 12 ~ 20 m o l %、残部実質的にM n Oを主成分とする焼結体からなり、100℃における飽和磁束密度が470 m T以上（測定磁界：1194 A / m）、室温における体積抵抗率が0.13 Ω · m以上である。

本発明のフェライト材料において、第1副成分として、S i 及びC a をそれぞれS i O₂換算、C a C O₃換算で、S i O₂/C a C O₃=0. 0 5 5 ~ 0. 3 0 の条件のもとで9 0 0 ~ 3 0 0 0 p p m含有することが有効である。

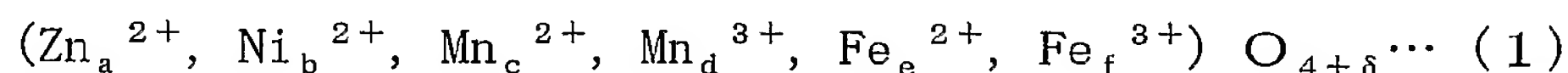
また、本発明のフェライト材料において、第1副成分として、S i、C a を
5 S i O₂、C a C O₃換算で、S i O₂/C a C O₃=0. 0 5 5 ~ 0. 1 9 の条件のもとで1 7 0 0 ~ 3 0 0 0 p p m含有することが有効である。

このように所定量の第1副成分を含む場合に、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低コア損失であってかつコア損失の信頼性が高いフェライト材料を得ることができるという本発明者の知見に基づく。本発明が推奨する範囲内
10 でS i O₂及びC a C O₃を含有させることにより、S i O₂及びC a C O₃は結晶粒界に適切量偏析する。もしくは、上述した焼成の降温過程で除冷帯域を設けることによって、第1副成分としてのS i O₂及びC a C O₃を結晶粒界に適切量偏析させることができる。

本発明のフェライト材料は、上記した主成分 (F e₂O₃, Z n O, M n O) 以外にN i O : 5 m o l %以下 (但し、0 %を含まず) 及び/又はL i O_{0. 5} : 4 m o l %未満 (但し、0 を含まず) を含むことができる。

また本発明のフェライト材料は、コア損失が1 4 0 0 k W / m³以下 (測定条件 : 1 0 0 k H z、2 0 0 m T) かつ、コア損失の変化率が1 0 %以下 (コア損失の変化率 = (P c v 1 - P c v 2) / P c v 1 × 1 0 0、P c v 1 : 高温
20 貯蔵前のコア損失、P c v 2 : 高温貯蔵後のコア損失、高温貯蔵 : 1 5 0 °C × 2 0 0 0 時間保持) という特性を得ることができる。

また本発明のフェライト材料において、下記のフェライトの組成式 (1) におけるδ値 (陽イオン欠陥量) が0. 0 0 3 3 以下であることが望ましい。



25 但し、 $a + b + c + d + e + f = 3$ 、 $\delta = a + b + c + (3/2)d + e + (3/2)f - 4$

さらに本発明は、L i O_{0. 5} : 4 m o l %未満 (但し、0 を含まず) を含み、1 0 0 °Cにおける飽和磁束密度が4 9 0 m T以上 (測定磁界 : 1 1 9 4 A / m)、

かつコア損失が 1300 kW/m^3 以下（測定条件： 100 kHz 、 200 mT ）であるフェライト材料を提供する。

上述した本発明のフェライト材料において、第2副成分として、 Nb_2O_5 ：
400 ppm以下（但し、0を含まず）、 ZrO_2 ：1000 ppm以下（但し、
5 0を含まず）、 Ta_2O_5 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 In_2O_5 ：
1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Ga_2O_5 ：1000 ppm以下（但
し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。

さらにまた、本発明のフェライト材料において、第3副成分として、 SnO_2 ：
10000 ppm以下（但し、0を含まず）及び TiO_2 ：10000 ppm以
10 下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことができる。

また本発明のフェライト材料において、第4副成分として、P換算でのPの
化合物：35 ppm以下（但し、0を含まず）、 MoO_3 ：1000 ppm以下
（但し、0を含まず）、 V_2O_5 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 GeO_2 ：
1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Bi_2O_3 ：1000 ppm
15 以下（但し、0を含まず）、 Sb_2O_3 ：3000 ppm以下（但し、0を含まず）
から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。フェライト材料におい
て高い飽和磁束密度を得るためには、主組成中のFe量を増加させることが有
効である。その一方で、Fe量の増加に伴い、焼結が進みにくくなる。よって、
Fe-rich組成を選択した場合には、焼成温度を上昇させる必要がある。
20 ところが、焼成温度を上昇させると、Zn成分が蒸発してしまい、コア損失が
大きくなってしまう。さらに、焼成温度を上昇させることは、使用エネルギー
の増大、使用炉材のコスト上昇等を招き、工業的にデメリットとなりうる。こ
うしたデメリットを排除しつつ、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低
損失のフェライト材料を得るため、第4副成分の含有は有効である。

25

図面の簡単な説明

第1図（a）は温度が一定の昇温速度で連続的に上昇する焼成パターンを示す図、第1図（b）は所定温度を所定時間維持する安定帯域（Ia）を設けた

焼成パターンを示す図、第1図(c)は安定帯域(I a、I b)を複数設けた焼成パターンを示す図、第2図(a)は被焼成物である成形体が複数積層された状態を模式的に示す図、第2図(b)は気流の障害物となる遮蔽体を設けた状態を示す図、第2図(c)は成形体を取り囲むように遮蔽体を配設した状態を示す図、第3図は焼成雰囲気中の酸素分圧(P_{O_2})を変化させたときの室温における体積抵抗率、コア損失の最小値、渦電流損失の最小値、コア損失の変化率及び δ 値(陽イオン欠陥量)の変動を測定した結果を示す図表、第4図(a)は除冷帯域(III b)を連続的に設けた例を示す図、第4図(b)は除冷帯域(III b)を断続的に設けた例を示す図、第4図(c)は所定温度に所定時間保持する形態の除冷帯域(III b)を示す図、第5図は除冷帯域(III b)を降温過程(III)の1000～900℃の温度範囲に設けることが望ましいことを示す図表、第6図は第1実施例で得られた試料No. 1～17の組成等を示す図表、第7図は第2実施例で得られた試料No. 18～25の比表面積等を示す図表、第8図は第3実施例で得られた試料No. 26～32の組成等を示す図表、第9図は昇温過程の酸素分圧と飽和磁束密度の関係を示す図表、第10図は第5実施例で得られた試料No. 37～43の焼成条件等を示す図表、第11図は第10図に示した試料の焼成パターンの一例を示す図、第12図は第6実施例で得られた試料No. 45～51の組成等を示す図表、第13図は第7実施例で得られた試料No. 52～54の昇温過程雰囲気等を示す図表、第14図は第8実施例で得られた試料No. 55-1～65の副成分等を示す図表、第15図は除冷帯域を設けて作製した試料No. 66～79の飽和磁束密度等を示す図表、第16図は第2副成分及び第4副成分を含有させた場合の飽和磁束密度等を示す図表である。

25 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

はじめに本発明が適用されるMn-Zn系フェライトの組成について説明する。

本発明が適用されるMn-Zn系フェライトは、主成分として Fe_2O_3 ：62～68mol%、 ZnO ：12～20mol%、残部実質的にMnOを含む。

Fe_2O_3 の量が増加すると高温域における飽和磁束密度が向上する一方、コア損失が劣化する傾向にある。 Fe_2O_3 が62mol%より少ないと高温域における飽和磁束密度が低下する。一方、 Fe_2O_3 が68mol%を超えるとコア損失の増大が顕著となる。したがって、本発明では Fe_2O_3 を62～68mol%とする。 Fe_2O_3 量の増加に伴ってボトム温度（コア損失が最小を示す温度）は高温側へシフトするが、 Fe_2O_3 量が62～68mol%の範囲内にある場合には、ボトム温度を60～130℃の範囲に設定することができる。

望ましい Fe_2O_3 の量は63～67mol%、さらに望ましい Fe_2O_3 の量は63～66mol%である。

ZnO の量も飽和磁束密度及びコア損失に影響を与える。 ZnO が12mol%より少ないと飽和磁束密度が低下するとともに、損失が大きくなる。また、 ZnO が20mol%を超えても飽和磁束密度が低下するとともに、損失が大きくなる。したがって本発明では ZnO を12～20mol%とする。 ZnO 量の増加に伴ってボトム温度は高温側へシフトするが、 ZnO 量が12～20mol%の範囲内にある場合には、ボトム温度を60～130℃の範囲に設定することができる。望ましい ZnO の量は13～19mol%、さらに望ましい ZnO の量は14～18mol%である。

本発明のフェライト材料は主成分として上記以外に実質的な残部としてMnOを含むが、さらにNiO及び／又は $\text{LiO}_{0.5}$ を含むことが望ましい。

NiOは、キュリー温度の上昇に伴って飽和磁束密度を向上させるのに有効である。その効果を十分享受するために、本発明では0.2mol%以上含有することが望ましい。但し、NiOの含有量が5mol%を超えると、損失が大きくなる。したがって本発明では、飽和磁束密度の向上及び低損失という効果を享受するために、NiOを5mol%以下（但し、0を含まず）の範囲内で含有させる。望ましいNiOの量は0.2～5mol%、さらに望ましいNiOの量は0.5～4mol%、より一層望ましいNiOの量は0.5～3mol%

0.1%である。

$\text{LiO}_{0.5}$ は、高温域における飽和磁束密度を向上させるのに有効である。但し、4mol%以上含有させると、損失が大きくなるとともに、100℃における飽和磁束密度が添加前と同等以下のレベルまで低下してしまう。したがって本発明では、 $\text{LiO}_{0.5}$ の量を4mol%未満とする。望ましい $\text{LiO}_{0.5}$ の量は0.2～3.5mol%、さらに望ましい $\text{LiO}_{0.5}$ の量は0.5～3mol%である。なお、 Li 酸化物は、 Li_2O と表記されるが、 Li 換算にて組成を計算するために、本発明では Li 酸化物を「 $\text{LiO}_{0.5}$ 」と表記する。

NiO 及び $\text{LiO}_{0.5}$ の合計量は、0.2～5mol%とすることが望ましい。より望ましい NiO 及び $\text{LiO}_{0.5}$ の合計量は、0.5～4mol%、さらに望ましい NiO 及び $\text{LiO}_{0.5}$ の合計量は、1～3mol%である。

つぎに、副成分の限定理由について説明する。

本発明のフェライト材料は、第1副成分として Si 、 Ca を SiO_2 、 CaCO_3 換算して（以下、単に SiO_2 、 CaCO_3 と記すことがある）含有することができる。 SiO_2 及び CaCO_3 は、結晶粒界に偏析して高抵抗層を形成して低損失に寄与するとともに焼結助剤として焼結密度を向上させる効果を有する。

ここで、本発明のフェライト材料は、焼成の降温過程で除冷帯域を設ける場合と設けない場合の両者を包含している。除冷帯域を設けない場合には、第1副成分として、 SiO_2 及び CaCO_3 を、合計で1700～3000ppmを含み、かつ $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ が0.055以上とすることが望まれる。また、除冷帯域を設ける場合には、より少ない SiO_2 及び CaCO_3 量で足りる。具体的には、 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3=0.055\sim0.30$ の条件のもとで900～3000ppm含有することが望まれる。

以上の条件の前提として、 SiO_2 及び CaCO_3 は、各々、 $\text{SiO}_2:300\text{ppm}$ 以下（但し、0を含まず）及び $\text{CaCO}_3:2700\text{ppm}$ 以下（但し、0を含まず）を含むことができる。 SiO_2 が300ppmを超え、あるいは CaCO_3 が2700ppmを超えると、不連続異常粒成長による損失の劣化が大きい。そこで本発明では、 $\text{SiO}_2:300\text{ppm}$ 以下、 $\text{CaCO}_3:2700$

ppm以下とすべきである。望ましい SiO_2 及び CaCO_3 の量は SiO_2 : 100~250 ppm、 CaCO_3 : 1300~2500 ppm、より望ましい SiO_2 及び CaCO_3 の量は SiO_2 : 150~200 ppm、 CaCO_3 : 1500~2500 ppmである。

- 5 「 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ 」を適切な値とすることにより、及び／又は焼成の降温過程で除冷帯域を設けることにより、100℃における飽和磁束密度を470 mT以上（測定磁界: 1194 A/m）、かつ室温における体積抵抗率を0.13 $\Omega \cdot \text{m}$ 以上とすることができる。

所定量のSi及びCaの含有は、低損失に寄与しかつ焼結助剤として焼結密度を向上させる効果を有するとともに、高温域における飽和磁束密度の向上にも有効に寄与する。

本発明は第2副成分として、 Nb_2O_5 : 400 ppm以下（但し、0を含まず）、 ZrO_2 : 1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Ta_2O_5 : 1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 In_2O_5 : 1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Ga_2O_5 : 1000 ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことができる。これらの第2副成分を含有することによって、飽和磁束密度の向上及び／又は損失低減という効果を得ることができる。

本発明は第3副成分として、 SnO_2 : 10000 ppm以下（但し、0を含まず）及び TiO_2 : 10000 ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことができる。 SnO_2 及び TiO_2 は、結晶粒内、結晶粒界に存在し損失低減の効果がある。10000 ppmを超えると、不連続異常粒成長による損失の劣化や飽和磁束密度の低下を招く。そのために本発明では、 SnO_2 及び TiO_2 の上限値を各々10000 ppmとする。一方、以上の効果を十分享受するためには、第3副成分を500 ppm以上含有させることが望ましい。さらに望ましい SnO_2 及び TiO_2 の量は1000~8000 ppm、より望ましい SnO_2 及び TiO_2 の含有量は1000~7000 ppmである。なお、第3副成分を複合して含有させる場合、含有量の合計は10000 ppm以下とすることが望ましい。

本発明は第4副成分として、P換算でのPの化合物：35 ppm以下（但し、0を含まず）、 MoO_3 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 V_2O_5 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 GeO_2 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Bi_2O_3 ：1000 ppm以下（但し、0を含まず）、 Sb_2O_3 ：3000 ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことができる。第4副成分は、焼結助剤として焼結密度を向上させる効果を有するとともに、低温焼成に寄与する。その効果を十分に享受するためには、 MoO_3 、 V_2O_5 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 は50 ppm以上、P換算でのPの化合物は5 ppm以上含有されることが望ましい。なお、第4副成分を複合して含有させる場合、含有量の合計は2500 ppm以下とすることが望ましい。

本発明のフェライト材料は、上述した組成を適宜選択することにより、100℃における飽和磁束密度を470 mT以上（測定磁界：1194 A/m）、さらには480 mT以上（測定磁界：1194 A/m）とすることができる。それに加え、コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度を60～130℃の範囲に存在させるとともに、コア損失の最小値を1300 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）とすることができる。特に、望ましい組成を選択することにより、コア損失の最小値を1200 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）としつつ、100℃における飽和磁束密度が500 mT以上（測定磁界：1194 A/m）という従来では得ることのできなかった特性を得ることもできる。ボトム温度については、望ましくは70～120℃、さらに望ましくは80～120℃の範囲に設定することができる。したがって、本発明のフェライト材料を用いたフェライト部品は、その実用的な使用温度帯域にボトム温度が存在することになる。しかも本発明のフェライト材料は、室温における初透磁率が600、さらには700以上という高い値を有している。

次に、本発明におけるフェライト材料の製造方法について説明する。

主成分の原料としては、酸化物又は加熱により酸化物となる化合物の粉末を

用いる。具体的には、 Fe_2O_3 粉末、 Mn_3O_4 粉末、 ZnO 粉末、さらには NiO 粉末及び Li_2CO_3 粉末等を用いることができる。各原料粉末の平均粒径は $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択すればよい。

主成分の原料粉末を湿式混合した後、仮焼きを行なう。仮焼きの温度は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で、また雰囲気は N_2 又は大気とすればよい。仮焼きの安定時間は $0.5 \sim 5.0$ 時間の範囲で適宜選択すればよい。

仮焼き後、仮焼き粉を粉砕する。粉砕は、比表面積が $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 90% 径が $10 \mu\text{m}$ 以下となるように行なう。

比表面積を $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのは、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では十分な焼結密度が得られず高い飽和磁束密度を得ることができないからである。また、比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると焼結後に異常粒成長が多数確認されコア損失（Pcv）、初透磁率（ μ_i ）が劣化するからである。望ましい比表面積は $2.7 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

90% 径を $10 \mu\text{m}$ 以下とするのは、 $10 \mu\text{m}$ を超えると十分な焼成密度を得ることができないからである。望ましい 90% 径は $5 \mu\text{m}$ 以下である。さらに本発明において、 90% 径のほかに 50% 径が $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、 10% 径が $0.73 \sim 0.55 \mu\text{m}$ の範囲にあることが飽和磁束密度向上のために望ましい。なお、本発明における 90% 径等は個数を基準として定められるものであり、 90% 径は累積個数が 90% となる粒径、 50% 径とは累積個数が 50% となる粒径、 10% 径とは累積個数が 10% となる粒径をいう。

以上では仮焼き粉を粉砕して比表面積が $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 90% 径が $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末を得ることとしたが、本発明はこれに限定されない。特別に制御することなく仮焼き粉を粉砕し、得られた粉砕粉末を篩い分け等することにより比表面積が $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 90% 径が $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末を得ることもできる。

また、本発明では、上述の主成分の原料に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を主成分の原料としてもよい。例えば、塩化鉄、塩化マンガンを含む水溶液を酸化焙焼することにより Fe 、 Mn を含む複合酸化物の粉

末が得られる。この粉末とZnO粉末を混合して主成分原料としてもよい。このような場合には、仮焼きは不要であり、複合酸化物の粉末とZnO粉末との混合粉末との比表面積が $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、90%径が $10 \mu\text{m}$ 以下となっていればよい。

- 5 同様に副成分の原料として、酸化物又は加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いることもできる。具体的には、 SiO_2 、 CaCO_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 、 Ga_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等を用いることができる。また、第4副成分としてP化合物を選択する場合には、加熱によりP化合物が得られる粉末、例えば
10 $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ 等を用いることができる。これら副成分の原料粉末は、仮焼き後に粉砕された主成分の粉末と混合される。但し、主成分の原料粉末と混合した後に、主成分とともに仮焼きに供することもできる。

- 主成分及び必要に応じた副成分からなる粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。造粒は例えばスプレードライヤを用いて行なう
15 ことができる。混合粉末に適当な結合材、例えばポリビニルアルコール(PVA)を少量添加し、これをスプレードライヤで噴霧、乾燥する。得られる顆粒の粒径は $80 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度とすることが望ましい。

得られた顆粒は、例えば所定形状の金型を有するプレスを用いて所望の形状に成形され、この成形体は焼成工程に供される。

- 20 焼成は $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で2～10時間程度保持する。本発明のフェライト材料の効果を十分引き出すには、 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲で焼成することが望ましい。

- 以上詳述したように、本発明が推奨する組成を採用し、かつ各工程の条件を上述したものとする事で、 100°C における飽和磁束密度を 470 mT 以上
25 (測定磁界： 1194 A/m)、さらには 480 mT 以上(測定磁界： 1194 A/m)とし、かつコア損失の最小値を 1400 kW/m^3 以下(測定条件： 100 kHz 、 200 mT)、さらには 1300 kW/m^3 以下(測定条件： 100 kHz 、 200 mT)とすることができる。特に、望ましい組成を選択する

ことにより、コア損失の最小値を 1200 kW/m^3 以下（測定条件： 100 kHz 、 200 mT ）としつつ、 100°C における飽和磁束密度が 500 mT 以上（測定磁界： 1194 A/m ）という従来では得ることのできなかった特性を得ることもできる。しかも本発明によれば、室温における初透磁率が 600 、
5 さらに 700 以上という高い値を有している。

以上では、本発明の望ましい形態のうち、主に焼成前工程の条件を制御するというアプローチを説明した。以下では主に焼成工程の条件を制御するというアプローチについて述べる。

焼成工程は、第1図（a）に示すように、所定の温度まで昇温する昇温過程
10 （I）、昇温過程（I）に続く所定温度に所定時間保持する保持過程（II）と、保持過程（II）の後に行われる降温過程（III）を含んでいる。特に、焼成工程を構成する昇温過程（I）及び／又は降温過程（III）の条件を本発明が推奨するものとするのが、飽和磁束密度を向上させる上で有効である。

<昇温過程（I）>

15 本発明は、昇温過程（I）に酸素分圧を 4.0% 以下となる帯域を設ける。この帯域は、昇温過程（I）の全域であっても、その一部であっても良い。一部の場合は、 500°C 以上の温度範囲とするのがよい。昇温過程（I）における酸素分圧が 4.0% を超えると、焼成後において密度が十分に向上せず高い飽和磁束密度を得ることができないからである。望ましい酸素分圧は 3.0%
20 以下、更に望ましい酸素分圧は 2.5% 以下である。

また本発明は、昇温過程（I）における平均昇温速度を 200°C/hr 以下とする。平均昇温速度が 200°C/hr を超えると高い飽和磁束密度を得ることができないからである。望ましい平均昇温速度は 150°C/hr 以下、さらに望ましい平均昇温速度は 100°C/hr 以下である。なお、昇温の初期から
25 平均昇温速度を 200°C/hr 以下とすることもできるが、高い飽和磁束密度を得るという効果は 900°C 以上の温度領域での昇温速度を平均で 200°C/hr 以下とすることにより顕著に得られる。したがって、焼成工程の長時間化を避けるために、 900°C 以上の温度域における平均昇温速度を 200°C/hr

r 以下とすることが望ましい。

ここで、昇温過程（I）は、第1図（a）に示すように温度が一定の昇温速度で連続的に上昇する場合に限らず、第1図（b）に示すように所定温度を所定時間維持する安定帯域（I a）を設けることもできる。後述する実施例に示すように、安定帯域（I a）を設けることにより飽和磁束密度のさらなる向上を図ることができる。また、安定帯域は第1図（c）に示すように複数設ける（I a、I b）ことも有効である。

< 保持過程（II） >

昇温過程（I）に続いて保持過程（II）に移行する。ここで、保持過程（II）における保持温度を本願明細書では焼成温度と呼ぶことにする。

焼成温度は1 2 5 0～1 4 5 0℃の範囲から適宜選択することができること、本発明のフェライト材料の効果を十分引き出すには1 3 0 0～1 4 0 0℃の範囲で焼成することが望ましいことは上述の通りである。また本発明では、このときの雰囲気（焼成雰囲気）の酸素分圧を2. 0 %以下、望ましくは1. 0 %以下、さらに望ましくは0. 5 %以下とする。保持過程（II）における保持時間は、2～1 0時間の範囲で適宜選択すればよい。

< 降温過程（III） >

保持過程（II）が終了すると降温過程（III）に移行する。降温過程（III）は第1図（a）～（c）に示したように、一定の降温速度で連続的に温度を降下させることもできるし、昇温過程（I）と同様に安定帯域を設けることもできる。

焼成炉内には被焼成物である成形体が複数積層された状態で配置される。この状態を模式的に示したのが第2図（a）である。本発明者等の検討によると、第2図（a）に示すように成形体Gを積層して焼成すると、例えば上段に位置する成形体Gから得られた焼成体と、中段に位置する成形体Gから得られた焼成体とで初透磁率及びコア損失に差異があり、特性がばらつくことがわかった。

ところで焼成は、焼成炉内に所定のガスを導入しつつ行われる。例えば、上述した酸素分圧となるように制御された窒素ガスを焼成炉内に導入しつつ焼成

工程は実施される。このとき、焼成炉内には焼成雰囲気を形成するための窒素ガスによる気流（第2図（a）に矢印で示す）が生じる。本発明者等は、この気流が生じることによる焼成炉内の温度ばらつき、また、気流によるZnの蒸発等が焼成後の特性のばらつきの原因と推測した。そこで、気流が成形体Gに
5 直接衝突しないように、第2図（b）に示す気流の障害物となる遮蔽体Pを設けたところ、特性のばらつきを低減することができた。

遮蔽体Pは、第2図（b）に示すように、少なくとも、成形体Gを基準として気流の上流側に設ければよいが、最も望ましくは第2図（c）に示すように成形体Gを取り囲むように配設する。但し、遮蔽体Pにより成形体Gを気密に
10 取り囲むことは避けなければならない。焼成が進行しがたくなるからである。なお、遮蔽体Pは成形体Gを焼成して得られるフェライト材料と同一の組成を有する焼成体を用いるのが望ましい。焼成雰囲気に悪影響を与えることがないからである。

以上のように、主として昇温過程（I）の条件を制御することで、93%以上、さらに望ましくは95%以上の相対密度を示すフェライト材料を得ることが
15 できる。

また、フェライト焼結体の平均結晶粒径は5～30 μm の範囲とすることが望ましい。結晶粒径が小さいとヒステリシス損失が大きくなり、一方結晶粒径
20 25 μm 、より望ましい平均結晶粒径は10～20 μm である。

ここで、焼成雰囲気の酸素分圧（ PO_2 ）を変化させたときの室温における体積抵抗率（以下、単に体積抵抗率といい、 ρ と表記することがある）、100 kHz、200 mTにおけるコア損失の最小値（以下単にコア損失といい、 P_{cv} と表記することがある）、渦電流損失の最小値（以下単に渦電流損失といい、 P_{ev} と表記することがある）、コア損失の変化率（以下、 P_{cv} 変化率と表記
25 することがある）及び δ 値（陽イオン欠陥量）の変動を測定した。その結果を第3図に示す。測定用のサンプルの組成は以下の通りであり、焼成温度は1350℃とした。なお、サンプルの具体的な製造方法は、後述する実施例に準じ

ている。

主成分： Fe_2O_3 ；64.0mol%、 MnO ；17.5mol%、 ZnO ；
16.5mol%、 NiO ；2.0mol%

副成分： SiO_2 ；100ppm、 CaCO_3 ；1500ppm、 Nb_2O_5 ；
5 200ppm

第3図に示すように、焼成雰囲気酸素分圧（ PO_2 ）が低くなるとコア損失
の変化率（ P_{cv} 変化率）は小さくなるが、逆にコア損失（ P_{cv} ）及び渦電
流損失（ P_{ev} ）の値は大きくなりコア損失自体が劣化することがわかる。ま
た、 P_{cv} 変化率と δ 値は関連している。 δ 値が0.0034で P_{cv} 変化率
10 が15%程度であるから、 P_{cv} 変化率を10%以下にするためには δ 値を0.
0033以下に規制すべきであることがわかる。

本発明は低酸素分圧下での焼成によるコア損失の劣化を抑制するために降温
過程（Ⅲ）に除冷帯域を設けることを提案する。そこで、除冷帯域について第
4図（a）～（c）を参照しつつ説明する。

15 第4図（a）において、保持過程（Ⅱ）に続く降温過程（Ⅲ）が、Ⅲa、Ⅲ
b及びⅢcから構成される。このⅢbの部分が除冷帯域である。この除冷帯域
Ⅲbは、他の領域Ⅲa及びⅢcよりも冷却速度が遅い。具体的には、この除冷
帯域Ⅲbは、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下、望ましくは $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下、さらに望ま
しくは $30^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下の冷却速度とする。

20 除冷帯域Ⅲbは第4図（a）に示したように連続して設ける場合に限らず、
第4図（b）に示すように断続的に設けても良い。さらに、本発明における除
冷帯域Ⅲbは、降温する場合に限らず第4図（c）に示すように所定温度に所
定時間保持する形態をも包含する概念である。前述したように、除冷帯域Ⅲb
を設けるのは、結晶粒内に固溶しているCaO等の副成分を結晶粒界中に偏析
25 させることを目的としており、この目的は所定温度に所定時間保持する形態で
あっても達成されると解されるからである。

本発明において除冷帯域Ⅲbを設ける温度範囲を限定するものではないが、
後述するように $1000\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で除冷することによる効果が大

きい。したがって、除冷帯域Ⅲbは、降温過程Ⅲの1000～900℃の温度範囲に設けることが望ましい。この根拠となる実験結果を第5図に示す。

測定用のサンプルの組成は上記と同様で、焼成温度1350℃、焼成時の酸素分圧を0.02%とした。第5図に示すように、除冷帯域Ⅲbの温度が1000～900℃の場合に体積抵抗率(ρ)が最も高く、かつコア損失(P_{cv})及び渦電流損失(P_{ev})が最も低減されていることがわかる。1000～900℃の温度域を除冷することにより、除冷帯域Ⅲbを設けない場合に比べてコア損失は1/2以下に低減できる。

なお、以上の説明では、低酸素分圧下で行われる保持過程(Ⅱ)の直後に降温過程(Ⅲ)を行う例を示したが、保持過程(Ⅱ)と降温過程(Ⅲ)との間に低酸素分圧下で焼成温度から降温させる過程を設けることもできる。

以上の降温過程(Ⅲ)では、焼成雰囲気中の酸素分圧を1%未満、望ましくは0.2%以下、さらに望ましくは0.05%以下とする。焼成雰囲気をこのように低酸素分圧とするのは、本発明が対象とするFeリッチな組成で発生傾向にある陽イオン欠陥を抑制するためである。

(実施例)

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

<第1実施例>

はじめに第1実施例を用いて主成分の限定理由を示す。

主成分の原料として、 Fe_2O_3 粉末、 MnO 粉末、 ZnO 粉末、 NiO 粉末及び Li_2CO_3 粉末用意し、第6図に示す組成となるように秤量した。秤量後、湿式混合し、850℃で3時間仮焼きした。

次いで、主成分の原料の仮焼物と副成分の原料とを混合した。副成分の原料には、 SiO_2 粉末：200ppm、 $CaCO_3$ 粉末：1500ppm、 Nb_2O_5 粉末：200ppmを用いた。主成分原料の仮焼物に副成分の原料を添加して、粉砕しながら混合した。

粉砕は、仮焼物の平均粒径が約1.5 μm となるまで行った。得られた混合

物にバインダを加え、顆粒化した後、成形してトロイダル形状の成形体を得た。

得られた成形体を酸素分圧制御下において、温度 1350°C （保持過程 5 時間、保持過程酸素分圧 (PO_2): 0.02% , 1%) で焼成することにより、フェライトコアを得た。なお、焼成工程（酸素分圧: 0.02%) の降温過程
5 において、 $1000\sim900^{\circ}\text{C}$ の温度域を $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で冷却する除冷帯域を設けた。このフェライトコアを用いて、 100°C 、測定磁界: 1194 A/m における飽和磁束密度（以下、 B_s と表記することがある）、コア損失（測定条件: 100 kHz 、 200 mT ）、体積抵抗率、コア損失の変化率を測定した。その結果を第 6 図に併せて示す。なお、コア損失の変化率は以下により求めた。

10 コア損失の変化率 = $(P_{cv1} - P_{cv2}) / P_{cv1} \times 100$ 、

P_{cv1} : 高温貯蔵前のコア損失、 P_{cv2} : 高温貯蔵後のコア損失、高温貯蔵: $150^{\circ}\text{C} \times 2000$ 時間保持

試料 No. 1、2、3、4 及び 5 は、この順に Fe_2O_3 が増加している。その中で、 Fe_2O_3 が $60.0\text{ mol}\%$ と本発明の範囲より少ない場合、及び 7
15 $0.0\text{ mol}\%$ と本発明の範囲より多い場合に飽和磁束密度が低くかつコア損失が大きいことがわかる。

次に、試料 No. 6、7、8 及び 9 は、この順に ZnO が増加している。その中で、 ZnO が $10.0\text{ mol}\%$ と本発明の範囲より少ない場合、及び $21.0\text{ mol}\%$ と本発明の範囲より多い場合に飽和磁束密度が低くコア損失が大
20 いことがわかる。

以上の結果より、高飽和磁束密度、かつ低コア損失を確保するために、 Fe_2O_3 を $62\sim68\text{ mol}\%$ の範囲、 ZnO を $12\sim20\text{ mol}\%$ の範囲に設定することが重要であることがわかる。

試料 No. 10、11、12 及び 13 は、この順に NiO が増加している。
25 第 6 図を見ると、 NiO の含有によりコア損失や飽和磁束密度が変動していることがわかる。

NiO の含有により飽和磁束密度が向上すること、 $6.0\text{ mol}\%$ 含有させた例のコア損失が 1400 kW/m^3 を超えることを考慮して NiO の含有量

を設定する必要がある。NiOは0.5～4.0mol%の範囲とすることが望ましい。

試料No. 14、15、16及び17は、この順にLiO_{0.5}が増加している。第6図を見ると、LiO_{0.5}の含有によりコア損失や飽和磁束密度が変動していることがわかる。

LiO_{0.5}の含有により飽和磁束密度が向上すること、4.0mol%含有させた例のコア損失が1400kW/m³を超えることを考慮してLiO_{0.5}の含有量を設定する必要がある。LiO_{0.5}は0.2mol%以上4.0mol%未満の範囲とすることが望ましい。

10 <第2実施例>

比表面積と飽和磁束密度の関係を確認するために行った実験を第2実施例として示す。

主成分の原料として、Fe₂O₃粉末：65.6mol%、MnO粉末：18.9mol%、ZnO粉末：14.0mol%及びNiO粉末：1.5mol%を用い、湿式混合した後、850℃で3時間仮焼きした。

次に仮焼き粉を粉砕して第7図に示す種々の比表面積(SSA)、90%径(90%Ps)の粉砕粉末を得た。この粉砕粉末にバインダを加え、顆粒化した後、成形してトロイダル形状の成形体を得た。

得られた成形体を1350℃まで昇温し、その後酸素分圧を0.8%に制御して5時間保持する焼成によりフェライトコアを作製した。得られたフェライトコアについて、100℃、測定磁界：1194A/mにおける飽和磁束密度(B_s)、焼成後の密度、80℃(ボトム温度)におけるコア損失(P_{cv})及び初透磁率(μ_i)を測定した。その結果を第7図に示す。

第7図に示すように、粉砕粉末の比表面積(SSA)が2.5m²/g未満の場合(試料No. 18)には焼成後の密度が低く、そのために飽和磁束密度(B_s)が500mT以下の値に留まっている。但し、粉砕粉末の比表面積(SSA)が5.0m²/gを超えると(試料No. 25)、コア損失(P_{cv})が1400kW/m³を超えてしまう。したがって、本発明では成形体を得る段階の

粉末の比表面積 (SSA) を $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とする。第7図から、成形体を得る段階の粉末の比表面積 (SSA) を $2.7 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とすることが高い飽和磁束密度 (B_s) を得るために望ましいことがわかる。

また、粉碎粉末の比表面積 (SSA) が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって90%径 (90%Ps) が $10 \mu\text{m}$ を超えているもの (試料No. 19) と、比表面積 (SSA) が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって90%径 (90%Ps) が $10 \mu\text{m}$ 未満のもの (試料No. 20~24) とを比べると、後者の方が飽和磁束密度 (B_s) が高くなっていることがわかる。したがって本発明では90%径を $10 \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下とする。また、高い飽和磁束密度 (B_s) かつ低いコア損失 (P_{cv}) が得られているフェライト材料は、粉末の10%径 (10%Ps) が $0.55 \sim 0.73$ の範囲にあり、かつ50%径 (50%Ps) が $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ の範囲にあることがわかる。

<第3実施例>

焼成の 1350°C における保持時の酸素分圧を1.0%とする以外は第2実施例と同様にして第8図に示す本発明によるフェライトコアを作製した。このフェライトコアについて、 100°C 、測定磁界: 1194 A/m における飽和磁束密度 (B_s)、焼成後の密度、 100°C (ボトム温度) におけるコア損失 (P_{cv}) 及び初透磁率 (μ_i) を測定した。その結果を第8図に示す。本発明で規定する組成範囲を採用し、かつ比表面積 (SSA) 及び90%径 (90%Ps) を本発明の範囲とした粉末を用いることにより、 480 mT 、さらには 500 mT 以上の飽和磁束密度 (B_s) を有し、かつ 1200 kW/m^3 以下、さらには 1000 kW/m^3 以下のコア損失 (P_{cv}) を得ることができる。

<第4実施例>

焼成における昇温過程の酸素分圧と飽和磁束密度の関係を確認するために行った実験を第4実施例として示す。

主成分の原料として、 Fe_2O_3 粉末: $65.6 \text{ mol}\%$ 、 MnO 粉末: $18.9 \text{ mol}\%$ 、 ZnO 粉末: $14.0 \text{ mol}\%$ 及び NiO 粉末: $1.5 \text{ mol}\%$ を用意し、湿式混合した後、 850°C で3時間仮焼きした。

次に仮焼体を粉砕して比表面積（SSA）が $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、90%径が $3.2 \mu\text{m}$ の粉砕粉末を得た。この粉砕粉末にバインダを加え、顆粒化した後、成形してトロイダル形状の成形体を得た。

得られた成形体を、 $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で 900°C まで昇温し、さらに
5 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で 1350°C まで昇温し、その後5時間保持することにより焼成してフェライトコアを作製した。なお、 $900\sim 1350^\circ\text{C}$ の温度範囲の酸素分圧を0%、1.0%、3.0%及び5.0%、 1350°C 保持の酸素分圧を1.0%として、4種類のフェライトコアを作製した。なお、焼成における昇温過程の酸素分圧及び保持過程の酸素分圧は、焼成炉内に上記酸素分圧
10 に制御された窒素ガスを流入することにより設定した。このフェライトコアについて、 100°C 、測定磁界： $1194 \text{ A}/\text{m}$ における飽和磁束密度（ B_s ）を測定した。また、フェライトコアの密度を測定した。その結果を第9図に示す。第9図には、ボトム温度におけるコア損失（ P_{cv} ）、ボトム温度（ $B.T_{emp.}$ ）及び 25°C における初透磁率（ μ_i ）の測定結果を併せて示しておく。

15 第9図に示すように、酸素分圧が低くなるにつれて飽和磁束密度（ B_s ）が向上することがわかる。酸素分圧が低くなるにつれて密度も向上しており、これが飽和磁束密度（ B_s ）が向上する要因と解される。

以上の結果より、本発明では焼成工程における 900°C 以上の昇温過程の酸素分圧を4.0%以下とすることを推奨する。望ましい酸素分圧は2.5%以下、さらに望ましい酸素分圧は1.0%以下である。
20

<第5実施例>

焼成条件と飽和磁束密度等の関係を確認するために行った実験を第5実施例として示す。

第4実施例と同様にしてトロイダル形状の成形体を得た。

25 得られた成形体を、第10図に示す昇温条件を適用して焼成を行なって7種類のフェライトコアを作製した。なお、焼成は炉内単位体積当りの焼成処理量（成形体の個数）が第4実施例よりも多く、かつ成形体を3段に積層した状態で行なった。なお、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 系フェライトは、焼成の昇温過程において酸素

を放出するため、単位体積当りの焼成処理量が多くなると磁気特性が低下する傾向にある。このフェライトコアについて、 100°C 、測定磁界： 1194 A/m における飽和磁束密度（ B_s ）を測定した。また、フェライトコアの密度を測定した。その結果を第10図にあわせて示す。なお、この測定結果は、後述する焼結体ブロックによる囲いを設けない状態のものである。

第10図における昇温速度とは $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$ における昇温速度をいう。但し、 900°C までの昇温速度が 300°C/h r である試料No. 41、 900°C までの昇温速度が 100°C/h r である試料No. 42を除いて、他の試料は 900°C までの昇温速度も第10図に記載された昇温速度を採用している。また、第10図における安定帯域とは $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の昇温過程において所定温度に所定時間に保持することをいう。例えば、試料No. 41の場合、 300°C/h r の速度で 900°C まで昇温、 75°C/h r の速度で 900°C から 1200°C まで昇温、引き続いて 1200°C で 0.5 h r 保持、 0.5 h r 経過後に 75°C/h r の速度で 1350°C まで昇温、 1350°C で 5 h r 保持するというパターンで焼成を行なう。

第10図に示される試料の焼成パターンの一例を第11図に示しておく。なお、焼成における昇温過程の酸素分圧は 0% 、保持過程の酸素分圧は 1.0% であり、これは焼成炉内に上記酸素分圧に制御された窒素ガスを流入することにより設定した。

第10図に示すように、試料No. 37に比べて試料No. 38、さらには試料No. 39の飽和磁束密度（ B_s ）が高いことから、昇温速度が遅い方が高い飽和磁束密度（ B_s ）を得るのに有利であることがわかる。また、試料No. 40～42より、昇温過程に安定帯域を設けることにより、さらなる飽和磁束密度（ B_s ）向上効果があることがわかった。ここで、第11図に示すように、試料No. 41は 900°C までは試料No. 37と同様に 300°C/h r の速度で昇温していることから、低い昇温速度、具体的には 200°C/h r 以下の昇温速度は 900°C 以上の温度範囲で採用すればよいことがわかる。さらに、試料No. 43のように、安定帯域を2段階設けることにより、飽和磁

束密度 (B_s) をより向上することができる。

試料No. 37、試料No. 39、試料No. 41及び試料No. 43については、2種類のパターンで焼成を行った。第1のパターンとして、第2図(c)に示したように成形体Gの周囲を本実施例と同組成の焼結体ブロックで囲った
5 状態で焼成した。第2のパターンとして、成形体Gの周囲を焼結体ブロックで
囲わずに焼成した。第1のパターン及び第2のパターンで得られたフェライト
コアについて、初透磁率 (μ_i) 及びコア損失 (P_{cv}) を測定した。3段に
積まれたフェライトコアの中で、上段と中段のフェライトコアの初透磁率 (μ
i) 及びコア損失 (P_{cv}) のばらつき (変化率) を求めた。その結果を第1
10 0図に示す。

第10図に示すように、囲いをして焼成した場合には、囲いをしないで焼成
した場合に比べて、初透磁率 (μ_i) 及びボトム温度におけるコア損失 (P_{cv}) のばらつきが小さくなることがわかる。

<第6実施例>

第4実施例と同様にして第12図に示すフェライトコアを作製し、100℃
における飽和磁束密度 (B_s)、ボトム温度におけるコア損失 (P_{cv})、ボト
ム温度 ($B.Temp.$) 及び初透磁率 (μ_i) を測定した。その結果を第12
図に示すが、種々の組成について本発明を適用できることがわかる。なお、昇
温過程である900～1350℃の温度範囲の酸素分圧は0%とした。

20 <第7実施例>

昇温過程の雰囲気と飽和磁束密度等の関係を確認するために行った実験を第
7実施例として示す。

昇温過程の雰囲気を第13図に示すようにした以外、第4実施例と同様にし
てフェライトコアを作製し、100℃における飽和磁束密度 (B_s)、ボトム温
25 度におけるコア損失 (P_{cv})、ボトム温度 ($B.Temp.$) 及び初透磁率 (μ
i) を測定した。その結果を第13図に示す。第13図から、より低温域から
酸素分圧を0%とすることが有効であるが、500℃以上の温度から低酸素分
圧とすることにより本発明の効果が得られることがわかる。

<第8実施例>

副成分である SiO_2 と CaCO_3 の総量及びその比を制御することによるフェライト材料の特性変化を確認するために行った実験を第8実施例として示す。

主成分の原料として、 Fe_2O_3 粉末：64.0mol%、 MnO 粉末：17.5mol%、 ZnO 粉末：16.5mol%及び NiO 粉末：2.0mol%を用いし、湿式混合した後、850℃で3時間仮焼した。

次いで、主成分の原料の仮焼物と副成分の原料とを混合した。副成分の原料には、 SiO_2 粉末、 CaCO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末を用いた。主成分原料の仮焼物に副成分の原料を添加して、粉碎しながら混合した。粉碎は、仮焼物の平均粒径が約1.5 μm となるまで行った。得られた混合物にバインダを加え、顆粒化した後、成形してトロイダル形状の成形体を得た。

なお、主成分及び Nb_2O_5 粉末の配合比率は下記の通りである。

Fe_2O_3 ：64.0mol%、 MnO ：17.5mol%

ZnO ：16.5mol%、 NiO ：2.0mol%

15 Nb_2O_5 ：200ppm

また、副成分のうちで SiO_2 粉末及び CaCO_3 粉末の配合比率を、第14図に示すように種々変えた。

得られた成形体を酸素分圧制御下において、温度1350℃（保持過程5時間、保持過程酸素分圧（ PO_2 ）：0.02%、1%）で焼成することにより、フェライトコアを得た。

また、このフェライトコアを用いて、第1実施例と同様に100℃、測定磁界：1194A/mにおける飽和磁束密度（以下、 B_s と表記することがある）、コア損失（測定条件：100kHz、200mT）、体積抵抗率、コア損失の変化率を測定した。その結果を第14図に併せて示す。

25 本願発明は、前述したように高飽和磁束密度を前提とし、低コア損失かつコア損失の信頼性の高いフェライト材料を提供することを目的としている。第14図において、試料No. 55-1～65の何れの材料も450mT以上、あるいは470mT以上、さらには500mT以上の高い飽和磁束密度を有して

いる。ところが、コア損失及びコア損失の変化率については、両者ともに優れた特性を有している例は限られている。例えば、試料No. 55-1（保持過程の酸素分圧が0.02%）と55-2（保持過程の酸素分圧が1.0%）とを比較すると、前者はコア損失の変化率が2.7%と低い値を示し、コア損失は3500 kW/m³を超えているのに対し、後者はコア損失が1500 kW/m³以下という値を示し、コア損失の変化率は15.4%と悪い。こうした傾向は、試料No. 56-1と56-2等についても同様である。以上の相違は、前述したように、焼成時の保持過程における酸素分圧に起因している。

一方で、試料No. 58-1あるいは試料No. 61～63、65は、低コア損失でかつコア損失の変化率も低い。これらの材料と、その他の材料を比較すると、副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量及びその比（SiO₂/CaCO₃、図表中ではSi/Caと表記）の値が相違している。つまり、低コア損失でかつコア損失の変化率も低い材料は、SiO₂とCaCO₃の総量が多いか又はその比が高い。例えば、試料No. 55-1と試料No. 62とを比較すると、SiO₂とCaCO₃の総量は100 ppmしか差異がないが、SiO₂とCaCO₃の比は、試料No. 55-1が0.050であるのに対して試料No. 62は0.100と高い。また、試料No. 57-1と試料No. 58-1とを比較すると、SiO₂とCaCO₃の比は試料No. 57-1の方が高いが、SiO₂とCaCO₃の総量は2650 ppmと試料No. 58-1の方が高い。

以上より、高飽和磁束密度を前提とする低酸素分圧で焼成したフェリッチなフェライト材料において、低コア損失とコア損失の安定性を確保する要素として、副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量及び／又はその比を制御することが掲げられる。具体的には、SiO₂とCaCO₃の比は0.055を超えることが望ましい。また、SiO₂とCaCO₃の総量は1700 ppm以上とすることが望ましい。この範囲内において、SiO₂とCaCO₃の比が低い場合にはSiO₂とCaCO₃の総量を多くすることが望ましく、SiO₂とCaCO₃の比が高い場合にはSiO₂とCaCO₃の総量を低くすることができる。

以上のように副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量及びその比を制御する

ことにより低コア損失とコア損失の安定性を確保することができる。第9実施例で示すように、この効果は焼成工程における降温過程において除冷帯域を設けることにより顕著となる。

＜第9実施例＞

- 5 焼成工程における降温過程において除冷帯域を設けた場合の効果を確認するために行った実験を第9実施例として示す。

第15図は、第14図に示した材料と同様の組成、製造方法により得られた材料の飽和磁束密度等の特性を示している。但し、第15図に示した材料は、降温過程において、1000～900℃の温度域を30℃/h rで冷却する除
10 冷帯域を設けて製造した点で第14図に示した材料とは相違する。なお、除冷帯域以外の冷却速度は、300℃/h rである。参考のために第15図の「対応」の欄には第14図において同一組成の材料の試料No. を記載している。

第14図の試料No. 57-1及び60は、1500kW/m³あるいは2000kW/m³を超えるコア損失を示していたが、除冷帯域を設けることにより
15 コア損失は1500kW/m³以下となった。体積抵抗率についてみても、0.1Ω・m以下であったものが、0.2Ω・mあるいは0.4Ω・cmを超える値となっている。

以上説明したように、副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量及びその比を制御することにより低コア損失とコア損失の安定性に有効であり、さらにこの
20 効果は焼成工程の降温過程に除冷帯域を設けることにより顕著となる。降温過程に除冷帯域を設けることにより、SiO₂とCaCO₃の総量が900ppm程度であっても低コア損失とコア損失の安定性を確保することができる。

このような効果が得られる原因を確認したところ、副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量及びその比が大きい材料は、結晶粒界にSiO₂とCaCO₃の偏析が確認されたとともに、除冷帯域を設けることにより偏析の程度が顕著となる
25 ことが確認された。これに対して副成分であるSiO₂とCaCO₃の総量が少ないか又はその比が小さい材料は、SiO₂とCaCO₃の結晶粒界への偏析を確認することができなかった。

<第10実施例>

第2副成分、第4副成分を含有させた場合の効果を確認するために行った実験を第10実施例として示す。

第16図に示す組成を有するフェライトコアを第1実施例と同様にして作製した。なお、副成分としては SiO_2 、 CaCO_3 及び Nb_2O_5 の他に、第16図に記載の副成分を各々添加している。なお、Pについてはリン酸カルシウムとして添加した。第16図中、PについてはP換算での添加量を示している。また、焼成工程（酸素分圧：0.02%）の降温過程において、1000～900℃の温度域を30℃/hrで冷却する除冷帯域を設けた。このフェライトコアを用いて飽和磁束密度等の特性を第1実施例と同様に測定した。その結果を第16図に併せて示す。

第16図に示すように、第2副成分又は第4副成分を含有させることにより、飽和磁束密度（ B_s ）が500mTを超えており、これら副成分が飽和磁束密度向上に効果があることがわかる。また、この効果は焼成工程の降温過程において除冷帯域を設けた場合にも有効であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、Mn-Zn系フェライトの高温域における飽和磁束密度を向上することができるので、各種部品の高集積化、高速処理化による電源ラインの大電流化に対応することができる。

また本発明によれば、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低コア損失であってかつコア損失の信頼性が高いフェライト材料が提供される。

請 求 の 範 囲

1. Fe_2O_3 : 62 ~ 68 mol %、 ZnO : 12 ~ 20 mol %、残部実質的に MnO を主成分とするフェライト材料の製造方法であって、
- 5 前記主成分を含み比表面積が $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつ90%径が $10 \mu\text{m}$ 以下である粉末を用いて成形体を得る成形工程と、
- 前記成形工程で得られた前記成形体を焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とするフェライト材料の製造方法。
- 10 2. 前記粉末の50%粒径が $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、10%粒径が $0.55 \sim 0.73 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のフェライト材料の製造方法。
- 15 3. 前記粉末の比表面積が $2.7 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつ90%粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト材料の製造方法。
- 20 4. 前記焼成工程は、4.0%以下の酸素分圧の帯域を有し所定温度まで昇温する昇温過程、前記所定温度で保持する保持過程及び前記保持過程の後の降温過程とを含むことを特徴とする請求項1に記載のフェライト材料の製造方法。
- 25 5. 前記焼成工程は、所定温度域で保持する保持過程及び前記保持過程の後に窒素雰囲気下で行われる降温過程とを含み、前記降温過程に冷却速度が $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下の除冷帯域を設けることを特徴とする請求項1に記載のフェライト材料の製造方法。

6. Fe_2O_3 : 62 ~ 68 mol %、 ZnO : 12 ~ 20 mol % の 1 種又は 2 種、残部実質的に MnO を主成分とするフェライト材料の製造方法であって、
前記主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、
- 5 前記成形工程で得られた前記成形体を焼成する焼成工程と、を有し、
前記焼成工程は、4. 0 % 以下の酸素分圧の帯域を有し所定温度まで昇温する昇温過程、前記所定温度で保持する保持過程及び前記保持過程の後の降温過程とを含むことを特徴とするフェライト材料の製造方法。
- 10 7. 前記昇温過程における 900 °C 以上の温度領域の平均昇温速度が 200 °C / h r 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のフェライト材料の製造方法。
8. 前記昇温過程における 900 °C 以上の温度領域に所定温度を維持する安定
15 帯域を設けることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のフェライト材料の製造方法。
9. Fe_2O_3 : 62 ~ 68 mol %、 ZnO : 12 ~ 20 mol %、残部実質的に MnO を主成分とするフェライト材料の製造方法であって、
- 20 前記主成分を含む粉末を用いて成形体を得る成形工程と、
前記成形工程で得られた前記成形体を焼成する焼成工程と、を有し、
前記焼成工程は、所定温度域で保持する保持過程及び前記保持過程の後に窒素雰囲気下で行われる降温過程とを含み、前記降温過程に冷却速度が 100 °C / h r 以下の除冷帯域を設けることを特徴とするフェライト材料の製造方法。
- 25 10. 前記除冷帯域は、1000 ~ 900 °C の範囲を含むことを特徴とする請求項 9 に記載のフェライト材料の製造方法。

- 1 1. 前記フェライト材料は、 NiO : 5 mol %以下（但し、0 %を含まず）及び／又は $\text{LiO}_{0.5}$: 4 mol %未満（但し、0 を含まず）を含むことを特徴とする請求項1、6、9のいずれかに記載のフェライト材料の製造方法。
- 5 1 2. 前記フェライト材料は、 100°C における飽和磁束密度が 470 mT 以上（測定磁界： 1194 A/m ）、かつコア損失が 1400 kW/m^3 以下（測定条件： 100 kHz 、 200 mT ）であることを特徴とする請求項1、6、9のいずれかに記載のフェライト材料の製造方法。
- 10 1 3. 前記フェライト材料は、室温における体積抵抗率が $0.13\ \Omega\cdot\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1、6、9のいずれかに記載のフェライト材料の製造方法。
- 15 1 4. 前記焼成工程において、焼成雰囲気が生じる気流の前記成形体への直接の衝突を遮る遮蔽体を配置することを特徴とする請求項1、6、9のいずれかに記載のフェライト材料の製造方法。
- 20 1 5. 複数の前記成形体が積層された状態で焼成が行なわれ、前記成形体の周囲を取り囲むように前記遮蔽体を配置することを特徴とする請求項14に記載のフェライト材料の製造方法。
- 25 1 6. 前記遮蔽体は、得たいフェライト材料と実質的に同一の組成を有する焼成体から構成されることを特徴とする請求項14又は15に記載のフェライト材料の製造方法。
- 1 7. Fe_2O_3 : 62 ~ 68 mol %、 ZnO : 12 ~ 20 mol %、残部実質的に MnO を主成分とする焼結体からなり、
100 $^{\circ}\text{C}$ における飽和磁束密度が 470 mT 以上（測定磁界： 1194 A/m ）

m)、室温における体積抵抗率が $0.13 \Omega \cdot m$ 以上であることを特徴とするフェライト材料。

18. 第1副成分として、Si、Caを SiO_2 、 $CaCO_3$ 換算で、 $SiO_2 / CaCO_3 = 0.055 \sim 0.30$ の条件のもとで $900 \sim 3000 ppm$ 含有することを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

19. 第1副成分として、Si、Caを SiO_2 、 $CaCO_3$ 換算で、 $SiO_2 / CaCO_3 = 0.055 \sim 0.19$ の条件のもとで $1700 \sim 3000 ppm$ 含有することを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

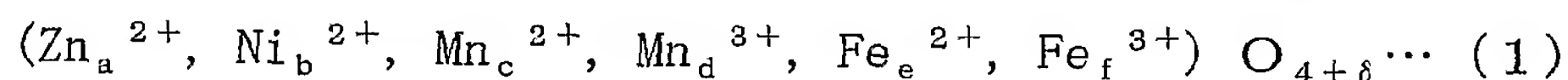
20. 前記フェライト材料は、 $NiO : 5 mol\%$ 以下（但し、 0% を含まず）及び／又は $LiO_{0.5} : 4 mol\%$ 未満（但し、 0 を含まず）を含むことを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

15

21. コア損失が $1400 kW/m^3$ 以下（測定条件： $100 kHz$ 、 $200 mT$ ）かつ、コア損失の変化率が 10% 以下（コア損失の変化率 $= (P_{cv1} - P_{cv2}) / P_{cv1} \times 100$ 、 P_{cv1} ：高温貯蔵前のコア損失、 P_{cv2} ：高温貯蔵後のコア損失、高温貯蔵： $150^\circ C \times 2000$ 時間保持）であることを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

20

22. 下記のフェライトの組成式(1)における δ 値（陽イオン欠陥量）が 0.0033 以下であることを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。



25 但し、 $a + b + c + d + e + f = 3$ 、 $\delta = a + b + c + (3/2)d + e + (3/2)f - 4$

23. 前記フェライト材料は、 $LiO_{0.5} : 4 mol\%$ 未満（但し、 0 を含まず）

を含み、

100℃における飽和磁束密度が490mT以上（測定磁界：1194A/m）、かつコア損失が1300kW/m³以下（測定条件：100kHz、200mT）であることを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

5

24. 第2副成分として、Nb₂O₅：400ppm以下（但し、0を含まず）、ZrO₂：1000ppm以下（但し、0を含まず）、Ta₂O₅：1000ppm以下（但し、0を含まず）、In₂O₅：1000ppm以下（但し、0を含まず）、Ga₂O₅：1000ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

10

25. 第3副成分として、SnO₂：10000ppm以下（但し、0を含まず）及びTiO₂：10000ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

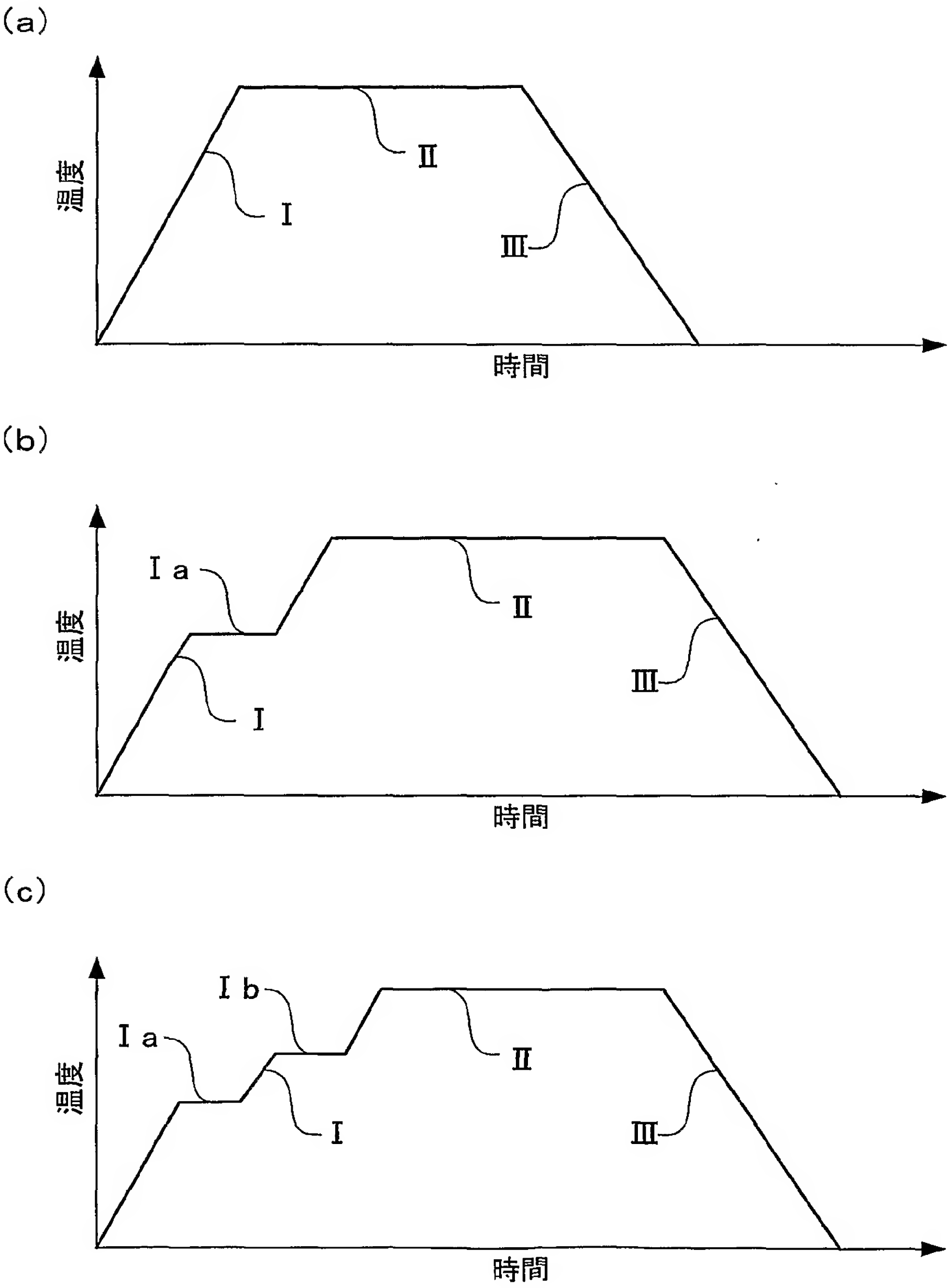
15

26. 第4副成分として、P換算でのPの化合物：35ppm以下（但し、0を含まず）、MoO₃：1000ppm以下（但し、0を含まず）、V₂O₅：1000ppm以下（但し、0を含まず）、GeO₂：1000ppm以下（但し、0を含まず）、Bi₂O₃：1000ppm以下（但し、0を含まず）、Sb₂O₃：3000ppm以下（但し、0を含まず）から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項17に記載のフェライト材料。

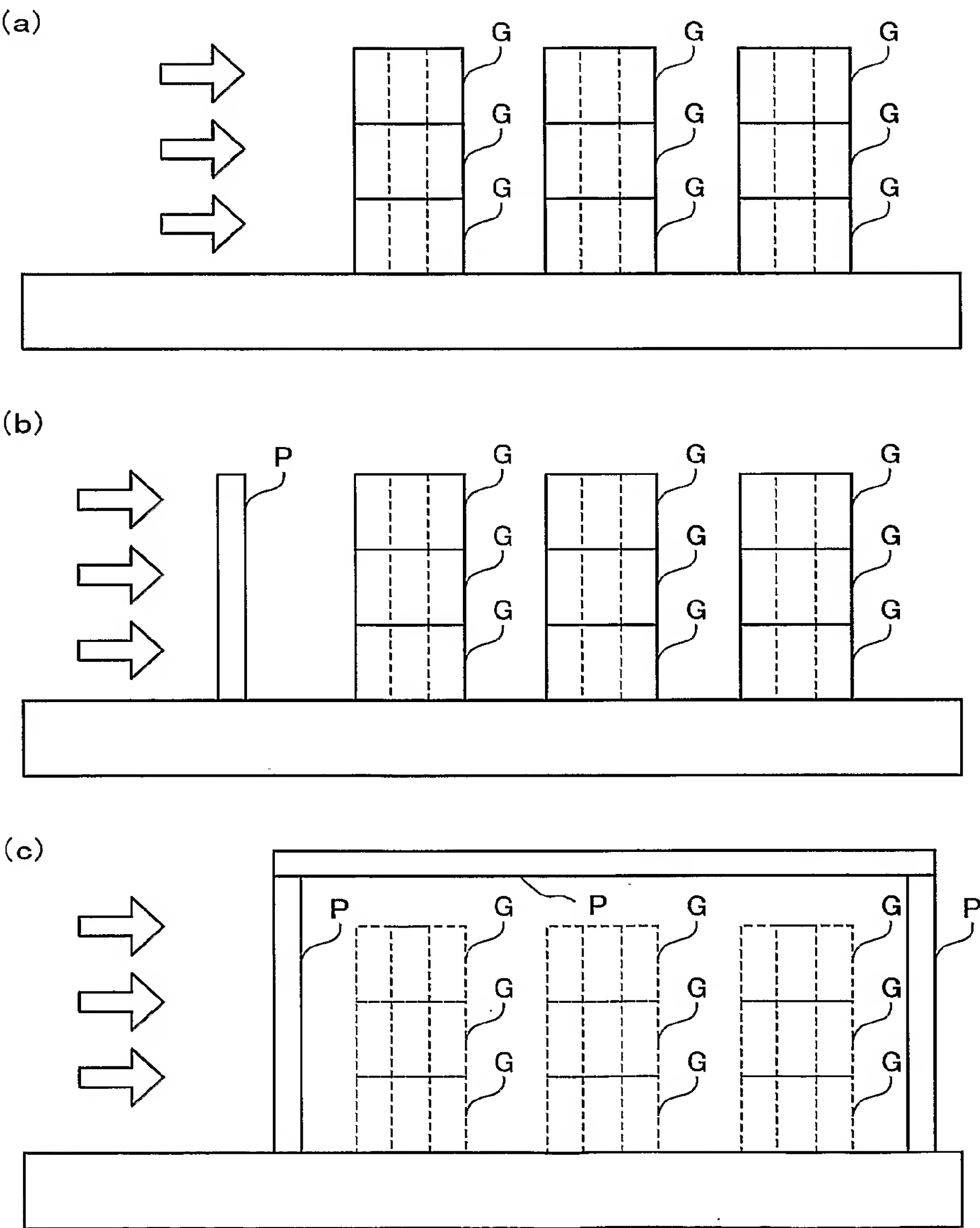
20

25

第 1 図



第 2 図

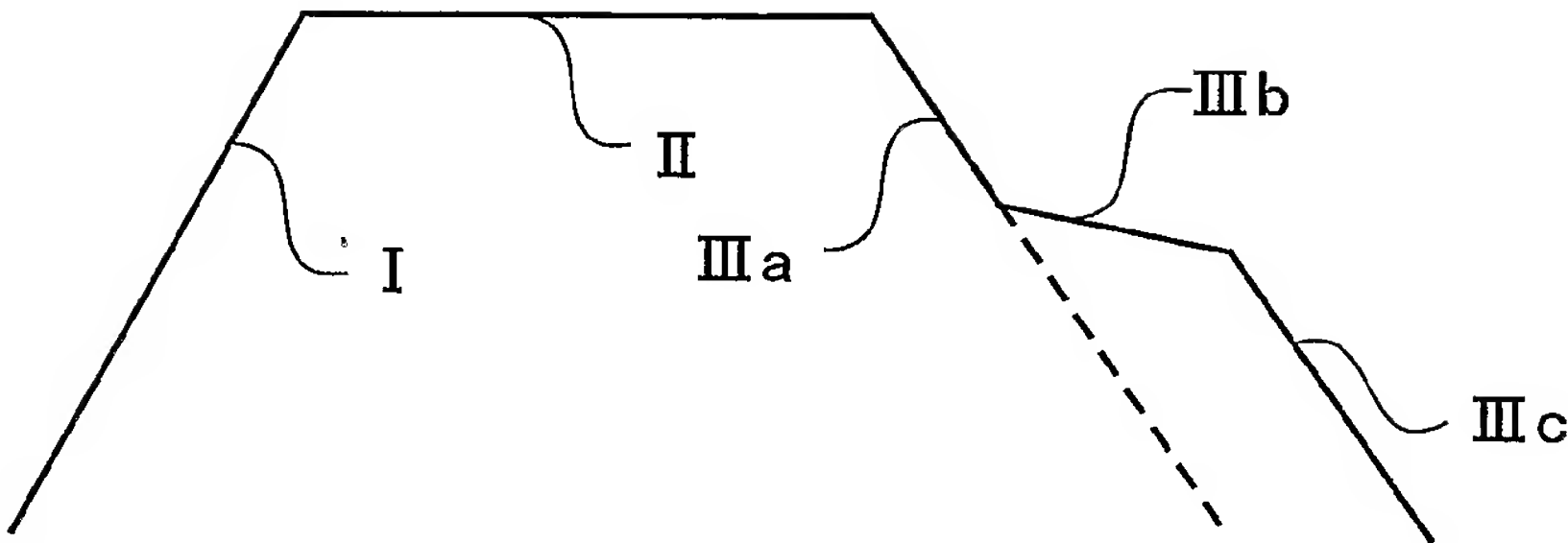


第 3 図

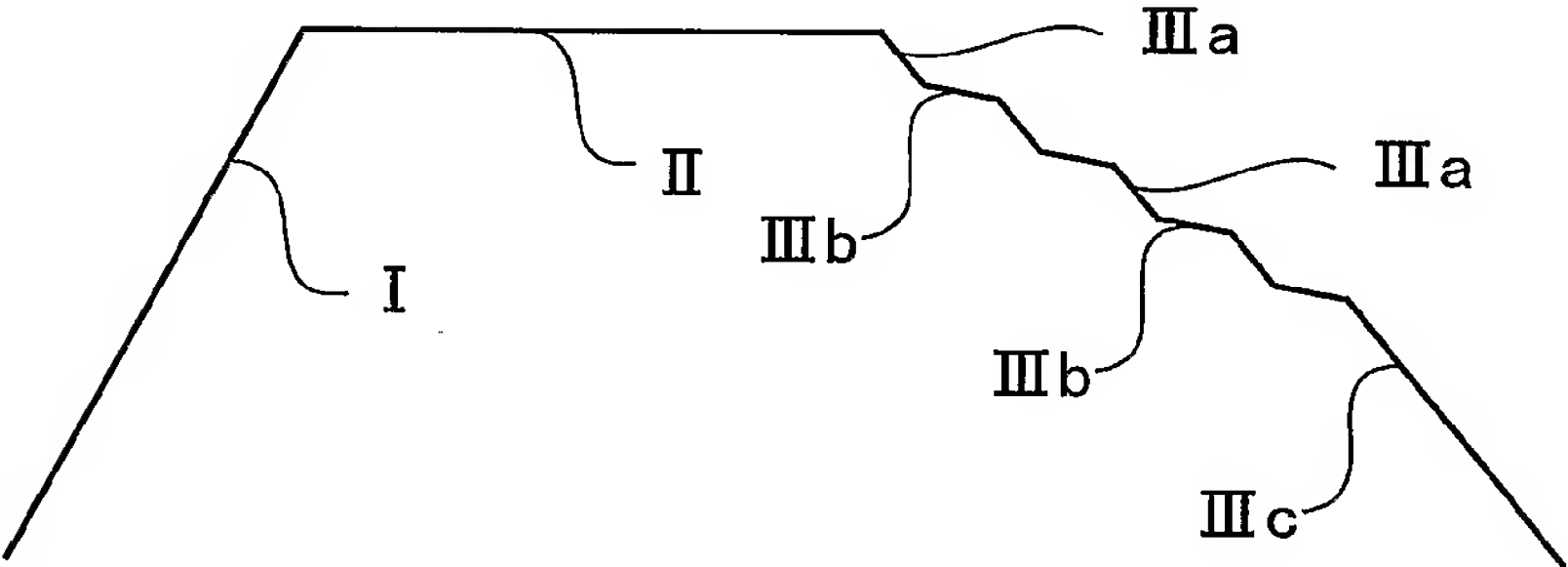
PO ₂ at 1350°C (%)	ρ ($\Omega \cdot m$)	P _c v (kW/m ³)	P _e v (kW/m ³)	P _c v変化率 (%)	δ 値
1	0.798	948	297	21.0	0.0052
0.2	0.339	1073	472	15.2	0.0034
0.05	0.078	2493	2079	5.0	0.0030
0.02	0.039	3765	3347	2.3	0.0022
0.005	0.034	7799	4947	-0.9	0.0020
0.002	0.039	5131	4222	1.3	0.0029

第 4 図

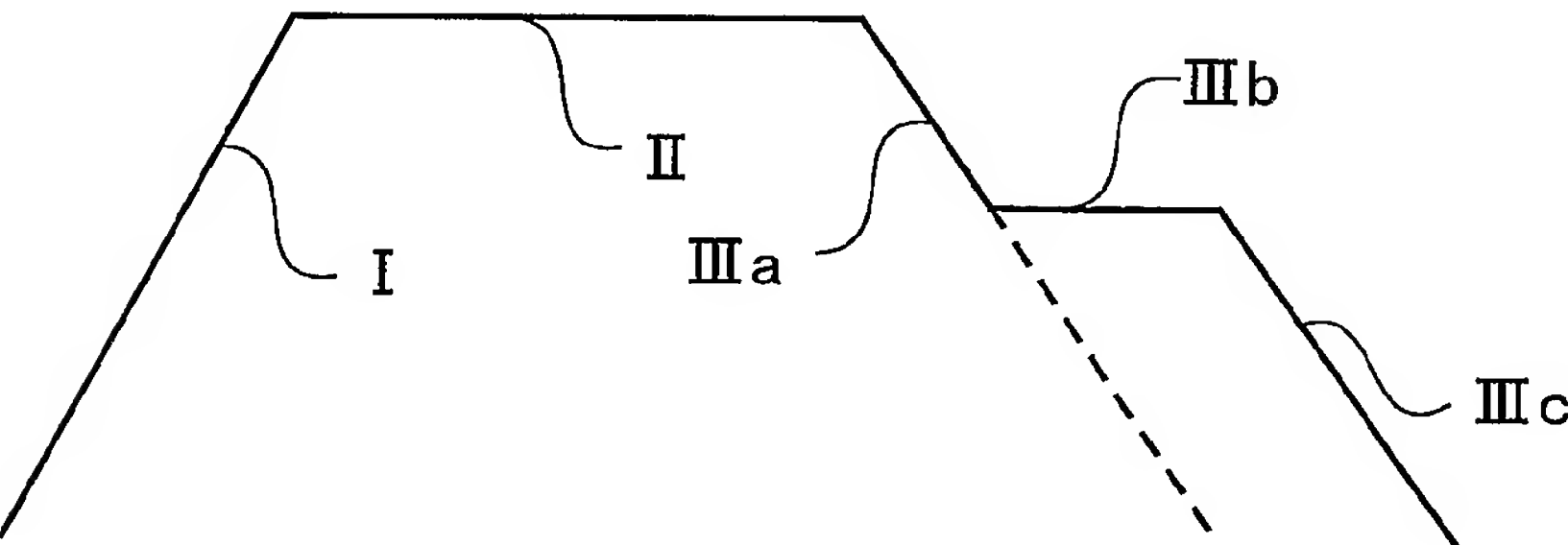
(a)



(b)



(c)



第 5 図

PO ₂ at 1350°C	徐冷帯温度	ρ ($\Omega \cdot m$)	P _{cv} (kW/m ³)	P _{ev} (kW/m ³)
0.02	無	0.039	3765	3347
0.02	1100～1000	0.052	2789	2259
0.02	1000～900	0.103	1752	1040
0.02	900～800	0.064	2587	2093
0.02	800～700	0.056	3194	2503
0.02	700～600	0.043	3055	2307

6/16

第 6 図

[illegible]

第7図

No.	SSA (m^2/g)	10%Ps (μm)	50%Ps (μm)	90%Ps (μm)	Bs (mT)	密度 (g/cm^2)	Pcv (kW/m^3)	μi
18	2.44	0.73	1.82	23.62	498	4.92	1020	826
19	2.53	0.73	1.72	10.80	503	4.93	1077	833
20	2.66	0.72	1.52	6.02	509	4.95	1078	838
21	2.75	0.72	1.23	3.41	518	4.99	1008	848
22	3.01	0.64	1.04	2.04	523	5.02	1054	738
23	3.55	0.59	0.91	1.38	522	5.02	1054	725
24	4.15	0.59	0.85	1.19	522	5.01	990	799
25	5.27	0.52	0.72	0.95	520	5.01	1484	676

第8図

No.	主成分					副成分	SSA (m ² /g)	90%Ps (μm)	Bs (mT)	密度 (g/cm ²)	Pcv (kW/m ³)	μi
	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	LiO _{0.5} (mol%)							
26	63	17	18	2	—	SiO ₂ :100ppm CaCO ₃ :1500ppm Nb ₂ O ₅ :200ppm * SiO ₂ /CaCO ₃ =0.07	3.19	1.35	494	5.05	661	1059
27	67	18.5	14	0.5	—		3.34	1.27	505	4.88	988	702
28	64	19	16	—	1		3.11	1.39	510	5.04	951	890
29	64	18	16	—	2		3.27	1.29	504	5.04	901	732
30	63	17.5	18	1	0.5		3.24	1.25	507	5.06	1167	803
31	64	16.5	18	0.5	2		3.41	1.26	504	5.04	1026	799
32	67	18	15	—	—		3.31	1.27	483	4.80	1013	658

第9図

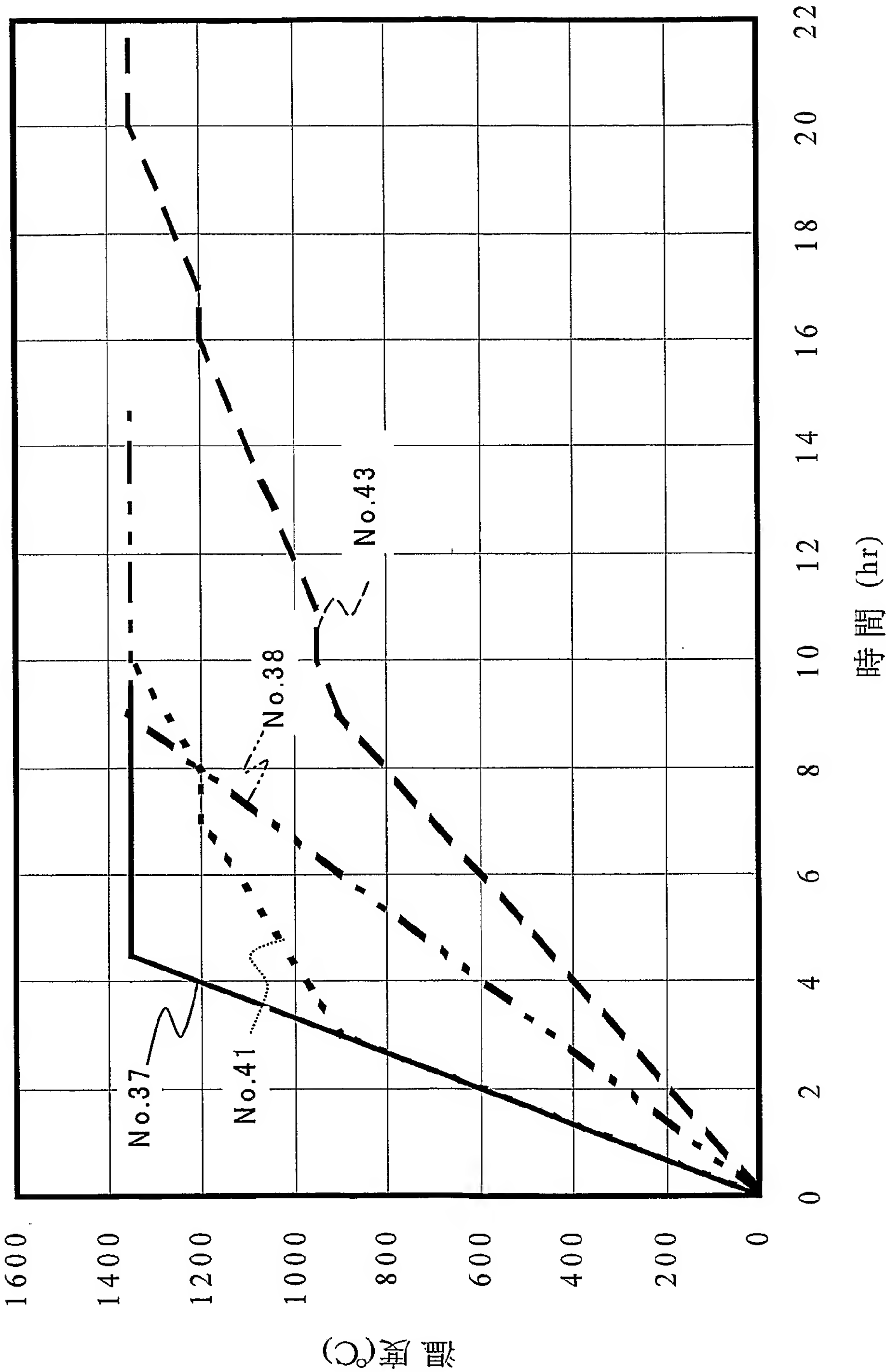
No.	酸素分圧(%) <at 900~1350℃>	Bs (mT)	密度(g/cm ³)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μi
33	0.0	517	4.96	1030	90	740
34	1.0	502	4.89	1021	90	807
35	3.0	494	4.88	1009	90	837
36	5.0	477	4.83	1012	90	840

第10図

No.	焼成条件				Bs (mT)	密度 (g/cm ³)	μ i 変化率(%)		Pcv 変化率(%)	
	昇温速度(°C/hr) ＜at 900～1350°C＞	安定帯域		保持温度、保持時間 ＜°C—hr＞			囲い無	囲い有	囲い無	囲い有
		I	II							
37	300	---	---	1350°C—5hr	480	4.81	-14.2	-5.1	17.9	8.3
38	150	---	---		489	4.82	---	---	---	---
39	75	---	---		495	4.86	-17.5	-7	21	6
40	75	950°C : 1hr	---		506	4.92	---	---	---	---
41	75	1200°C : 0.5hr	---		506	4.95	-14.4	-4	19	7.3
42	75	1200°C : 1hr	---		510	4.97	---	---	---	---
43	50	950°C : 1hr	1200°C : 1hr		516	4.96	-16.2	-4.9	17	5.8

11/16

第11図



第12図

No.	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	LiO _{0.5} (mol%)	Bs (mT)	P _{cv} (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ _i	副成分
45	63.0	17.0	18.0	2.0	—	494	661	100	1059	SiO ₂ :100ppm CaCO ₃ :1500ppm Nb ₂ O ₅ :200ppm * SiO ₂ の含有量とCaCO ₃ の 含有量との重量比=0.07
46	67.0	18.5	14.0	0.5	—	505	988	100	702	
47	64.0	19.0	16.0	—	1.0	510	951	100	890	
48	64.0	18.0	16.0	—	2.0	504	901	120	732	
49	63.0	17.5	18.0	1.0	0.5	507	1167	80	803	
50	64.0	16.5	18.0	0.5	2.0	504	1026	100	799	
51	67.0	18.0	15.0	—	—	483	1013	100	658	

第13図

No.	昇温過程雰囲気		Bs (mT)	密度 (g/cm ³)	Pc (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ i
	大気	酸素分圧0%					
52	~600°C	600°C~	518	4.97	1058	90	770
53	~900°C	900°C~	515	4.96	1027	90	796
54	~1100°C	1100°C~	498	4.87	1044	90	802

第14図

No.	副成分(ppm)				PO ₂ (%)	Bs (mT)	P _{cv} (kW/m ³)	ρ (Ω・m)	P _{cv} 変化率	他成分
	SiO ₂	CaCO ₃	総量	Si/Ca						
55-1	100	2000	2100	0.050	0.02	502	3545	0.052	2.7	Fe ₂ O ₃ : 64.0mol% MnO: 17.5mol% ZnO: 16.5mol% NiO: 2.0mol% Nb ₂ O ₅ : 200ppm
55-2					1.0	493	1400	0.138	15.4	
56-1	100	2500	2600	0.040	0.02	503	2182	0.068	5.2	
56-2					1.0	499	1407	0.099	12.3	
57-1	150	1500	1650	0.100	0.02	504	2025	0.073	-0.8	
57-2					1.0	500	884	1.186	16.3	
58-1	150	2500	2650	0.060	0.02	505	1220	0.219	3.7	
58-2					1.0	494	870	0.879	14.2	
59	200	500	700	0.400	0.02	458	10389	0.063	2.3	
60	200	1000	1200	0.200	0.02	492	2132	0.078	4.7	
61	200	1500	1700	0.133	0.02	501	1250	0.200	5.4	
62	200	2000	2200	0.100	0.02	500	1180	0.334	3.9	
63	200	2500	2700	0.080	0.02	499	1163	0.422	3.4	
64	250	500	750	0.500	0.02	461	4251	0.048	3.8	
65	250	1500	1750	0.167	0.02	494	1234	0.360	6.7	

第15図

No.	副成分(ppm)				Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	ρ ($\Omega \cdot m$)	Pcv 変化率	対応	他成分
	SiO ₂	CaCO ₃	総量	Si/Ca						
66	100	2500	2600	0.040	497	1502	0.125	5.2	56-1	Fe ₂ O ₃ : 64.0mol% MnO: 17.5mol% ZnO: 16.5mol% NiO: 2.0mol% Nb ₂ O ₅ : 200ppm
67	150	1500	1650	0.100	499	1345	0.214	5.9	57-1	
68	150	2500	2650	0.060	503	1234	0.139	3.1	58-1	
69	200	500	700	0.400	459	2856	0.072	4.1	59	
70	200	1000	1200	0.200	496	1281	0.299	3.3	60	
71	200	1500	1700	0.133	497	1124	0.766	4.6	61	Fe ₂ O ₃ : 64.0mol% MnO: 16.0mol% ZnO: 20.0mol% Nb ₂ O ₅ : 200ppm
72	200	2000	2200	0.100	497	1112	1.090	4.8	62	
73	200	2500	2700	0.080	494	1251	0.163	4.8	63	
74	250	500	750	0.500	463	1847	0.123	2.5	64	
75	250	1500	1750	0.167	502	1052	1.246	2.2	65	
76	150	2000	2150	0.075	482	1148	0.611	0.8	—	Fe ₂ O ₃ : 64.0mol%
77	150	2500	2650	0.060	487	1127	0.433	1.2	—	MnO: 16.0mol%
78	200	2000	2200	0.100	486	998	1.326	4.5	—	ZnO: 20.0mol%
79	200	2500	2700	0.080	486	1035	0.314	3.6	—	Nb ₂ O ₅ : 200ppm

第16図

No.	副成分		添加量 (ppm)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	ρ ($\Omega \cdot m$)	Pcv 変化率	他成分
80	第2副成分	ZrO ₂	100	500	1052	0.981	3.0	Fe ₂ O ₃ : 66.0mol%
81	第4副成分	P換算 (Ca ₃ (PO ₄) ₂)	20	511	1324	0.633	6.2	MnO: 18.5mol%
82		MoO ₃	100	518	1293	0.753	5.7	ZnO: 14.0mol%
83		MoO ₃	200	509	1221	0.679	4.4	NiO: 1.5mol%
84		V ₂ O ₅	200	509	1221	0.679	4.1	SiO ₂ : 200ppm
85		GeO ₂	100	507	1169	0.275	7.0	CaCO ₃ : 1500ppm
86		Sb ₂ O ₃	1000	512	1078	0.761	2.4	Nb ₂ O ₅ : 200ppm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/26, C04B35/38, H01F1/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/26, C04B35/38, H01F1/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5518642 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 21 May, 1996 (21.05.96), Full text & JP 06-120022 A full text & EP 551907 A2 & EP 716053 A2	1-20, 22-26
Y	JP 8-301652 A (Kawasaki Steel Corp.), 19 November, 1996 (19.11.96), Par. No. [0006]; table 2 (Family: none)	1-20, 22-26
Y	JP 10-074612 A (Tokin Corp.), 17 March, 1998 (17.03.98), Par. No. [0005] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March, 2004 (19.03.04)

Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16999

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-087459 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 April, 1987 (21.04.87), Claims; page 6, lower right column, line 20 to page 7, upper right column, line 17; table 1 (Family: none)	4, 6-8
Y	JP 4-149027 A (Nippon Steel Corp.), 22 May, 1992 (22.05.92), Claims (Family: none)	4
Y	JP 8-169756 A (Kawasaki Steel Corp.), 02 July, 1996 (02.07.96), Full text (Family: none)	5, 9-10
Y	JP 5-070219 A (FDK Corp.), 23 March, 1993 (23.03.93), Full text (Family: none)	14-16
Y	JP 7-315919 A (Tokin Corp.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	14-16
Y	JP 59-232965 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 27 December, 1984 (27.12.84), Full text (Family: none)	20, 23
Y	JP 2002-353023 A (NEC Tokin Corp.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	20, 23
Y	JP 2002-255559 A (TDK Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	22
A	JP 5-335134 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 December, 1993 (17.12.93), Full text (Family: none)	1-26
A	JP 11-130524 A (TDK Corp.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; Par. Nos. [0010], [0019] to [0021] (Family: none)	1-26
A	JP 6-267729 A (Nippon Steel Corp.), 22 September, 1994 (22.09.94), Table 3, comparative example 8 (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/26, C04B35/38, H01F1/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/26, C04B35/38, H01F1/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5518642 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1996. 05. 21, 全文 & JP 06-120022 A, 全文 & EP 551907 A2 & EP 716053 A2	1-20, 2 2-26
Y	JP 8-301652 A (川崎製鉄株式会社) 1996. 1. 19, [0006], [表2] (ファミリーなし)	1-20, 2 2-26
Y	JP 10-074612 A (株式会社トーキン) 1998. 03. 17, [0005] (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 2004

国際調査報告の発送日

06. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4 T

9 7 2 9

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 62-087459 A (日本碍子株式会社) 1987. 04. 21, 特許請求の範囲、第6頁右下欄第20行-第7頁右上欄第17行、第1表 (ファミリーなし)	4, 6-8
Y	J P 4-149027 A (新日本製鐵株式会社) 1992. 05. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4
Y	J P 8-169756 A (川崎製鉄株式会社) 1996. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	5, 9-10
Y	J P 5-070219 A (富士電気化学株式会社) 1993. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	14-16
Y	J P 7-315919 A (株式会社トーキン) 1995. 12. 05, 特許請求の範囲, [0017] (ファミリーなし)	14-16
Y	J P 59-232965 A (東北金属工業株式会社) 1984. 12. 27, 全文 (ファミリーなし)	20, 23
Y	J P 2002-353023 A (エヌイーシートーキン株式会社) 2002. 12. 06, 特許請求の範囲, [0015] (ファミリーなし)	20, 23
Y	J P 2002-255559 A (ティーディーケイ株式会社) 2002. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	22
A	J P 5-335134 A (川崎製鉄株式会社) 1993. 12. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-26
A	J P 11-130524 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 05. 18, 特許請求の範囲, [0010], [0019] - [0021] (ファミリーなし)	1-26
A	J P 6-267729 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 09. 22, 表3の比較例8 (ファミリーなし)	1-26